



University of Groningen

Borate glasses

Verhoef, Anton Hendrik

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1994

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Verhoef, A. H. (1994). Borate glasses: simulation and experiment. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

SAMENVATTING

Boraatglazen: simulatie en experiment

Boraatglazen zijn zowel uit wetenschappelijk als uit technologisch oogpunt interessant. In dit proefschrift concentreren we ons hoofdzakelijk op de meer fundamenteel wetenschappelijke aspecten van deze stoffen. Mengsels van booroxyside (B_2O_3) en alkali-oxyden (lithium-, natrium-, kalium-, rubidium- en cesiumoxyde) blijken, wanneer ze snel vanuit de gesmolten toestand bij ongeveer $1000^\circ C$ worden afgekoeld naar kamertemperatuur, glasheldere amorfe materialen op te leveren die interessante eigenschappen hebben. De term amorf duidt hier op de chaotische rangschikking van de atomen in de vaste stof, die enigszins te vergelijken is met die in een vloeistof.

De belangrijkste oorzaak van de grote wetenschappelijke belangstelling voor deze materialen is hun hoge elektrische geleidingsvermogen. Nu is elektrische geleiding niets anders dan het transport van lading. De geleiding in boraatglazen wordt, in tegenstelling tot metalen en halfgeleiders, niet veroorzaakt door transport van elektronen in de vaste stof, maar door de beweeglijkheid van bepaalde ionen (geladen deeltjes). Materialen die hun geleidingsvermogen te danken hebben aan het transport van ionen worden ionogene geleiders genoemd en ionogene geleiders die een hoog geleidingsvermogen hebben, worden superionische geleiders genoemd. Toepassingen van superionische geleiders zijn onder andere het gebruik als elektrolyt in een oplaadbare batterij en als detector voor bepaalde gassen.

De elektrische geleiding van boraatglazen wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van de alkali-ionen (Li^+ , Na^+ , etc.) in het materiaal. Het blijkt dat zuiver boraatglas een goede isolator is, maar dat het geleidingsvermogen sterk toeneemt met toenemende concentraties alkali-oxyden. De glazen kunnen opgebouwd gedacht worden uit een gefixeerd skelet bestaande uit de boor- en zuurstofatomen, het zogenaamde glasnetwerk. In dit netwerk blijven ruimtes over voor de alkali-ionen die slechts zwak aan het netwerk gebonden zijn. Er zijn paden aanwezig waarlangs de ionen vrij gemakkelijk door de vaste stof kunnen diffunderen.

Toch is de microscopische interpretatie van deze bewegingen niet zo eenvoudig. Zo wordt er experimenteel waargenomen dat, als de concentratie alkali-oxyde verhoogd wordt met bijvoorbeeld een factor vijf, het geleidingsvermogen met een factor van meerdere duizenden toeneemt. Een ander experimenteel gegeven is dat een glas dat twee soorten alkali-oxyden (bijvoorbeeld Li_2O en Cs_2O) bevat, een veel lager geleidingsvermogen bezit dan een glas met dezelfde hoeveelheid van slechts één soort alkali-oxyde. Dit laatste effect, dat een daling van het geleidingsvermogen met factoren van duizend of meer tengevolge heeft, wordt het mixed alkali effect genoemd. Het is duidelijk dat het gemeten geleidingsvermogen

SAMENVATTING

niet simpelweg afhangt van de hoeveelheid alkali-ionen die aanwezig is in een bepaald materiaal, maar van vele andere factoren.

Voor een goed inzicht in de transportverschijnselen is het in de eerste plaats belangrijk dat we de structuur, oftewel de rangschikking van de atomen in de stof, goed kennen. Het is niet zo eenvoudig om met de bestaande experimentele technieken een eenduidig beeld van de structuur van glazen te krijgen. Dit heeft alles te maken met de chaotische rangschikking van de atomen in een glas. Een kristal kan men opgebouwd denken uit een eenheidscel die periodiek herhaald wordt in de driedimensionale ruimte. De eenheidscel bestaat uit een paar atomen, die op een goed gedefinieerde manier gerangschikt zijn en die in principe de samenstelling en de eigenschappen van de vaste stof bepalen. Vele eenheidscellen bouwen samen een stuk vaste stof op. Men kan dit vergelijken met het patroon van de klinkers in een straat: als de lengte en de breedte van één klinker (een eenheidscel) en het patroon waarin ze gelegd zijn bekend zijn, dan kan men, uitgaande van de positie en de oriëntatie van één klinker, precies uitrekenen hoe en waar een zekere klinker honderd meter verderop ligt. Als een kristal te vergelijken is met een klinkerweg, dan is een glas (een amorf materiaal) te vergelijken met een weg bestaande uit onregelmatig gevormde kinderhoofdjes. Gezien vanuit één kinderhoofdje kan men nog wel iets zeggen over de positie van naburige stenen als bijvoorbeeld de gemiddelde grootte van de keien bekend is. Maar het is al onmogelijk om iets te zeggen over de precieze positie van een kinderhoofdje op één meter afstand. Glazen kan men opgebouwd denken uit bouwstenen van een paar atomen (vergelijkbaar met de eenheidscel van een kristal), maar de onderlinge rangschikking van deze elementen is (tot op zekere hoogte) chaotisch.

Structuuronderzoek aan vaste stoffen wordt vaak gedaan met experimentele technieken als röntgen- en neutronendiffractie. Een stukje vaste stof wordt bestraald met röntgenstraling of beschoten met neutronen (kleine deeltjes uit atoomkernen) en er vinden door de wisselwerking met de vaste stof afbuigingsverschijnselen plaats. Voor kristallen levert dit meestal een duidelijk beeld op van de onderlinge rangschikking van de atomen, maar voor glazen is de interpretatie van de gegevens niet zo eenvoudig. Meestal zijn er meerdere structuurmodellen die de experimentele waarden kunnen verklaren. Het zal duidelijk zijn dat glazen koppige materialen zijn voor de onderzoeker.

Een meer indirecte methode om de structuur van vaste stoffen te onderzoeken is het kijken naar de trillingen van atomen. Men kan een vaste stof beschouwen als een verzameling massa's (de atomen of ionen) die door middel van veren (de onderlinge bindingen van de atomen) met elkaar verbonden zijn. Zo'n systeem heeft altijd bepaalde voorkeursfrequenties waarmee trillingen worden uitgevoerd. Een simpel voorbeeld hiervan is een gewicht dat met een veer aan het plafond hangt. Als het gewicht (door er even aan te trekken) in beweging wordt gezet, zal het op en neer gaan bewegen met een frequentie (of periode) die afhangt van de massa van het gewicht en de sterkte van de veer. Dit systeem heeft één voorkeursfrequentie, maar het zal duidelijk zijn dat een ingewikkelder systeem,

bestaande uit
geval van va
energie in d
infraroodspect
spectrum wa
atoomtrillinge
zullen beide
duidelijker of
elkaar. De ge
een bepaalde
trillingstoestar
gegevens over
zijn dat zo'n
rangschikking
eenzelfde om
uitvoeren als
atoom versch
In een Raman
verwachten, r
waarnemen.

De hierbo
boraatglazen
(B_2O_3) bestaat
de vorm van
zuurstofatome
een zekere va
aan elkaar g
ontstaan. Als
het netwerk w
in plaats van
een regelmatig
bovendien zu
nog slechts
bridging oxy
driehoekjes e
op. Men kan
driehoekjes e
gekoppeld en
(beweeglijke)

De Raman
verwachten is
bevindt zich
alkali-oxyde

bestaande uit vele massa's en veren, meerdere voorkeursfrequenties heeft. In het geval van vaste stoffen kan men het trillingssysteem in beweging zetten door er energie in de vorm van licht op in te stralen. Twee technieken, Raman- en infraroodspectroscopie, hebben een grote vlucht genomen. Beide geven een spectrum waarin pieken verschijnen op de voorkeursfrequenties van de atoomtrillingen. Door de verschillen in het karakter van het ingestraalde licht, zullen beide technieken verschillende trillingstoestanden van de vaste stof duidelijker of minder duidelijk laten zien. Ze zijn wat dit betreft aanvullend op elkaar. De gemeten spectra moeten nu geïnterpreteerd worden in die zin, dat men een bepaalde piek in het spectrum moet toeschrijven aan een bepaalde trillingstoestand van atomen ten opzichte van elkaar. Daaruit kunnen dan weer gegevens over de rangschikking van die atomen herleid worden. Het zal duidelijk zijn dat zo'n interpretatie allerm minst eenvoudig is. Doordat in een kristal de rangschikking van de atomen regelmatig is, "voelt" ieder equivalent atoom eenzelfde omgeving om zich heen en zal dus trillingen op dezelfde frequentie uitvoeren als alle andere equivalente atomen. In een glas is de omgeving voor ieder atoom verschillend en daarom zal ieder atoom op een iets andere frequentie trillen. In een Raman- of infraroodspectrum van een kristal kan men dus scherpe pieken verwachten, maar in een spectrum van een glas zal men veel bredere pieken waarnemen.

De hierboven beschreven technieken hebben een structuurmodel voor boraatglazen opgeleverd dat hier kort beschreven zal worden. Puur boraatglas (B_2O_3) bestaat uit booratomen die ieder omgeven zijn door drie zuurstofatomen in de vorm van een gelijkzijdige driehoek (een BO_3 driehoek). Deze drie zuurstofatomen vormen telkens een brug naar een volgend booratom. Doordat er een zekere variatie bestaat in de manier waarop de verschillende BO_3 driehoekjes aan elkaar gekoppeld zijn, kan er een amorfe (chaotische) netwerkstructuur ontstaan. Als er alkali-oxyde wordt toegevoegd, zullen de extra zuurstofatomen in het netwerk worden opgenomen. Dit heeft tot gevolg dat een aantal booratomen nu in plaats van drie, vier zuurstofatomen om zich heen zal krijgen in de vorm van een regelmatig viervlak (tetraëder). Bij hogere concentraties alkali-oxyden zullen bovendien zuurstofatomen in het netwerk ontstaan die niet meer met twee, maar nog slechts met één booratom zijn verbonden, dit zijn de zogenaamde non-bridging oxygens. Hierdoor worden de ketens van aan elkaar gekoppelde driehoekjes en tetraëders onderbroken; er treedt een zogenaamde depolymerisatie op. Men kan zich dus het (alkali)boraatglas-netwerk opgebouwd voorstellen uit driehoekjes en tetraëders die op een min of meer willekeurige manier zijn gekoppeld en zo de ruimte opvullen. In de ruimtes hiertussen bevinden zich dan de (beweeglijke) alkali-ionen.

De Ramanspectra van boraatglazen leveren een merkwaardig beeld op. Zoals te verwachten is bij een glas, wordt er een aantal brede pieken aangetroffen, maar er bevindt zich ook een zeer scherpe piek in het spectrum van puur boraatglas. Als er alkali-oxyde toegevoegd wordt, verschijnt er een tweede piek die ook zeer scherp

SAMENVATTING

is. Zoals hierboven al is opgemerkt, wijzen scherpe pieken op een sterke ordening van atomen, zoals in een kristal. Er zijn door de jaren heen vele theorieën bedacht om de aanwezigheid van dit soort scherpe pieken in de spectra van chaotische materialen te verklaren. De meest bekende theorie is die van Krogh-Moe, gelanceerd in de jaren zestig. Zijn model vormt een uitbreiding op het hierboven omschreven structuurmodel. Krogh-Moe nam aan dat de driehoekjes in het zuivere boraatglas op een bepaalde manier met elkaar verbonden zijn, namelijk in de vorm van boroxol-ringen. Een boroxol-ring kan men zich voorstellen als drie driehoekjes die in één vlak met elkaar verbonden zijn (zie figuur 3 in hoofdstuk 1). Zo'n boroxol-ring heeft een regelmatige, goed gedefinieerde, lokale structuur en kan dus verantwoordelijk zijn voor scherpe pieken in de gemeten spectra. Voorts nam Krogh-Moe aan dat deze boroxol-ringen weer op een willekeurige manier met elkaar verbonden zijn. Het ontstaan van de tweede piek in de Ramanspectra verklaarde hij door aan te nemen dat, als alkali-oxyde wordt toegevoegd, in een aantal ringen één of meer booratomen vier zuurstofatomen om zich heen krijgen (hoofdstuk 1, figuur 3). Hierdoor verandert de structuur van de ring enigszins en zullen de trillingen naar een iets andere frequentie verschuiven.

Hoewel de ideeën van Krogh-Moe alom geaccepteerd zijn, zijn er toch wel wat bezwaren tegen aan te voeren. Eén van de belangrijkste argumenten tegen dit model is dat B_2O_3 in kristallijne vorm geen boroxol-ringen bevat. De structuur van kristallijn B_2O_3 , die veel nauwkeuriger bepaald kan worden dan die van amorf B_2O_3 , bestaat uit driehoekjes die op een goed gedefinieerde manier met elkaar verbonden zijn. Het is aannemelijk dat de structuur van het materiaal in zijn glasachtige vorm hiermee verwantschap vertoont. De vraag of boraatglazen nu bestaan uit driehoekjes en tetraëders die willekeurig met elkaar verbonden zijn of uit boroxol- en aanverwante ringen (die ook willekeurig met elkaar verbonden zijn), is dus nog niet afdoende beantwoord. Om deze controverse op te lossen, moeten er andere middelen gezocht worden.

Een relatief nieuwe manier van structuuronderzoek, die de laatste jaren een grote vlucht heeft genomen, is de moleculaire dynamica-simulatietechniek. In een moleculaire dynamica-berekening wordt een klein stukje van een vaste stof gesimuleerd met behulp van een computer. Enkele honderden tot enkele duizenden atomen worden in een doos geplaatst en de krachten die deze atomen op elkaar uitoefenen worden berekend. Als gevolg van deze aantrekkende en afstotende krachten zullen de atomen in beweging gezet worden. Men kan dan berekenen hoe de deeltjes in het verloop van de tijd door de doos gaan bewegen door voor kleine tijdstapjes steeds opnieuw de krachten en de daaruit volgende snelheden te berekenen. Op deze manier kan het afkoelen van een glas vanuit de vloeibare fase naar de vaste fase gesimuleerd worden. Het zal duidelijk zijn dat, in tegenstelling tot röntgen- en neutronendiffractie en Raman- en infraroodspectroscopie, deze techniek wel een driedimensionaal beeld van de stof oplevert: men weet op ieder moment waar ieder atoom zich bevindt. Met behulp van deze gegevens kunnen experimentele gegevens van röntgen- en neutronendiffractie, maar ook van

infrarood- en metingen aan simulaties klein concluderen dat Van deze ges experimenteel moleculaire dynamische tijdschaal waar tijdstap gekozen picoseconde is meerdere uren krachten die de hoogte bekend

De hoofdstuk simulaties aan onderzoekers, gesimuleerde eigenschappen, wel dat een structuur en tetraëders een spectra oplevert ringen in deze verklaren. Daarom Moe ontcracht. gedrag van de gevonden geleid

Hoofdstuk 5 boraatglazen v resultaten van moleculaire dynamische metingen ook gedoteerd worden posities in het andere woorden vertoeven en posities in te n immobiel worden komen. Bovendien tot gevolg dat gelijksortig ges cesiumionen n effecten de exp alkali glazen.

een sterke ordening
e theorieën bedacht
tra van chaotische
van Krogh-Moe,
g op het hierboven
kjes in het zuivere
amelijk in de vorm
als drie driehoekjes
hoofdstuk 1). Zo'n
structuur en kan dus
pectra. Voorts nam
eurige manier met
de Ramanspectra
toegevoegd, in een
n zich heen krijgen
e ring enigszins en

zijn er toch wel wat
gumenten tegen dit
at. De structuur van
dan die van amorf
manier met elkaar
t materiaal in zijn
of boraatglazen nu
r verbonden zijn of
t elkaar verbonden
verse op te lossen,

de laatste jaren een
tietiek. In een
an een vaste stof
ot enkele duizenden
e atomen op elkaar
ende en afstotende
dan berekenen hoe
en door voor kleine
ende snelheden te
it de vloeibare fase
dat, in tegenstelling
spectroscopie, deze
men weet op ieder
e gegevens kunnen
e, maar ook van

infrarood- en Raman-technieken nagebootst worden en vergeleken worden met de metingen aan de echte stoffen. Als nu blijkt dat de voorspelde gegevens uit de simulaties kloppen met wat in werkelijkheid gemeten wordt, dan kan men concluderen dat de simulatie een goede weergave van de werkelijke structuur geeft. Van deze gesimuleerde structuur zijn vervolgens eigenschappen te bepalen die experimenteel onmogelijk of slechts zeer moeilijk te achterhalen zijn. De moleculaire dynamica-techniek heeft echter wel enige beperkingen. Door de korte tijdschaal waarop de atomaire bewegingen plaatsvinden, moet een zeer korte tijdstap gekozen worden. Daarom vergt een simulatie van enkele picoseconden (één picoseconde is 10^{-12} seconde, dus een miljoenste van een miljoenste seconde) al meerdere uren rekentijd, zelfs op de modernste supercomputers. Bovendien zijn de krachten die de atomen in een vaste stof op elkaar uitoefenen maar tot op zekere hoogte bekend en moeten ze dus benaderd worden.

De hoofdstukken 2, 3 en 4 van dit proefschrift gaan over moleculaire dynamica-simulaties aan boraatglazen. Met name door, in tegenstelling tot de meeste andere onderzoekers, niet alleen naar de structuur maar ook naar de dynamica van de gesimuleerde systemen te kijken, komen er verschillende interessante eigenschappen van deze glazen aan het licht. Eén van de belangrijkste conclusies is wel dat een structuur bestaande uit willekeurig aan elkaar gekoppelde driehoekjes en tetraëders een goede reproductie van de experimentele Raman- en infraroodspectra oplevert. Het blijkt dat de aanname van de aanwezigheid van boroxol-ringen in deze glazen niet noodzakelijk is om de experimentele Ramanspectra te verklaren. Daarmee wordt het belangrijkste argument voor het model van Krogh-Moe ontkracht. De simulaties leveren verder interessante gegevens op over het gedrag van de alkali-ionen in de glazen. Dit geeft inzicht in het experimenteel gevonden geleidingsgedrag van de glazen.

Hoofdstuk 5 beschrijft de resultaten van infrarood-experimenten aan boraatglazen van verschillende samenstelling. Deze metingen bevestigen de resultaten van de simulaties uit de voorgaande hoofdstukken. Tezamen met de moleculaire dynamica-berekeningen aan alkali-boraatglazen leveren de infrarood-metingen ook inzicht in het mixed-alkali effect. Het blijkt dat in een glas, dat gedoteerd wordt met zowel lithium- als cesiumionen, de (kleinere) lithiumionen posities in het glasnetwerk innemen die corresponderen met een lage energie. Met andere woorden, de lithiumionen zullen in de diepere potentiële energie-putten vertoeven en daardoor de cesiumionen dwingen energetisch minder voordelige posities in te nemen. Dit heeft tot gevolg dat de lithiumionen tot op zekere hoogte immobiel worden; ze zullen moeilijker uit hun diepere potentiaalputten kunnen komen. Bovendien heeft de aanwezigheid van gefixeerde lithiumionen in het glas tot gevolg dat er minder posities voor cesiumionen beschikbaar zijn, omdat de gelijksoortig geladen Li^+ en Cs^+ ionen elkaar afstoten. Dit zorgt ervoor dat ook de cesiumionen moeilijker zullen diffunderen. Tezamen veroorzaken deze twee effecten de experimenteel gevonden daling van de elektrische geleiding in mixed-alkali glazen.

SAMENVATTING

In hoofdstuk 6, tenslotte, worden de resultaten van time domain reflectometry metingen beschreven. Met deze techniek kan het elektrische geleidingsvermogen van de glazen als functie van de temperatuur en de frequentie gemeten worden. Het unieke van de gebruikte opstelling is dat er gemeten kan worden tot frequenties van 10 GigaHerz (10^{10} Herz), waardoor er informatie kan worden verkregen over het dynamische gedrag van de alkali-ionen. De veranderingen in het geleidingsvermogen als functie van de samenstelling van de glazen kunnen gedeeltelijk geïnterpreteerd worden met behulp van een model van Maass, Bunde en Ingram uit de literatuur. Het blijkt dat het aantal energetisch voordelige plaatsen dat voor de beweeglijke ionen beschikbaar is een belangrijke rol speelt in de diffusiemechanismen. Om de resultaten volledig te begrijpen zal het model echter nog verfijnd moeten worden.

Nawoord

De laatste blad...
een bijdrage geleverd...
plaats zijn dat natuur...
uitgemaakt van de...

Henry den Hartog...
op de onderzochte...
ervoor dat ik, ook...
leken, er de moed...
waaronder ik hem...
commentaar voorzi...

Bijzonder plezier...
interessante gespre...
klassieke muziek, h...

Van mijn collega's...
noemen. Hij zag k...
schrijven. Mede da...
stand gekomen en...
grotere nauwkeurig...
Hans, Hans Robert...
groep en vele ande...
plezierige en gezell...

Aan Wim Soppe...
met de moleculaire...
tuur die hij voor m...
hij mij in handen s...

Zonder de mede...
mannen van de m...
natuurlijk ook nie...
promotiecommissie...
manuscript kritisch...

Wim te Brake...
tips, waardoor het...

Tenslotte wil...
belangstelling ged...
promotie-onderzoek...
nog over om te no...
schatten, maar was...